

表面分子鎖の運動性を利用した新規撥水撥油剤の開発

住友化学株式会社 情報電子化学品研究所

宮 本 知 典
 島 崎 泰 治
 池 田 彩 香
 上 原 みちる
 伊 藤 友 宏
 徳 田 真 芳
 九 内 雄一朗
 竹 厚 流*



はじめに

水や油などはじく撥水／撥油剤は、汚れや液滴の付着を防止する、または、これらを容易に除去する目的で世の中に広く使用されている¹⁾。たとえば、スマートフォンやタブレット端末などのタッチパネルでは、指紋や皮脂汚れの付着防止や、汚れの拭き取り性向上のために使用されている。また、自動車のボディやフロントガラスでは雨粒の滞留を防止する目的で、靴や傘などの日用品では雨の浸透防止の目的で使用されている。

一般的な撥水／撥油剤としては、フッ素樹脂を用いているものが多い¹⁾。しかしながら、通常のフッ素樹脂は水や油をはじくことはできても、汚れの付着を防止する、または、簡便に除去できるレベルにまでは至らないため、より優れたコーティング剤が求められている。

また、蓮の葉の構造を模した微細凹凸表面が超撥水性を示すことから注目を集め、一部で実用化されている²⁾⁻⁴⁾。しかし、これらの撥水表面は静的な接触角を高めることで付着物をはじくようにすることはできるものの、構造に由来して発生するキャピラリ力や分子間力によるピン止め効果が大きいために、付着物の滑落性はさほど高くなく、汚れの自浄目的としては不向きである。また、表面に微細な凹凸が多数存在するため、その表面の耐摩耗性は低く、物理的な接触によって構造が簡単に破壊されてしまい、防汚性能が著しく低下してしまうなどの問題も有している。

一方、滑落特性を重視した手法として、撥液性液体の薄い層を最表面に配置したSLIPS (Slippery Liquid-Interfaced Porous Surface(s))⁵⁾ やLiquid guide⁶⁾ と呼ば

れるコーティング剤が報告されている。この技術は、ケチャップやマヨネーズといった粘度の高い液体をも滑らせることができるが、撥液性液体の蒸発による性能低下、表面硬度不足、実使用上の耐久性の低さなどの問題点が知られている。

表面分子鎖の運動性に着目した撥水撥油コーティング剤

本開発品は、国立研究開発法人産業技術総合研究所(産総研)で見いだされた、分子鎖運動を利用した新しいコンセプトに基づいて開発した撥水剤である^{7),8)}。この産総研の技術は、撥液成分の間にナノスペーサーを配置して空間的な自由度を与えることで、撥液成分の凝集を防ぎ、かつ、分子鎖に運動性を付与できることが特徴である。これにより、撥液成分の分子鎖は自己凝集することなく均一に分散された状態となり、また、膜の形成後期においても表面分子鎖の運動性が保持されるため、結果として、理想的なナノレベルの均一表面を構築することができる。このような構造を形成することで、撥水表面に付着する液滴が表面にピン止めされる力である「付着力」がほとんど働かず、液滴が滑落しやすくなる。Fig. 1に示すのは、基板の傾斜角度を大きくしていった際に、水滴が滑り始める瞬間の角度(滑落角)での水滴の模式図である。一般に、液滴の進行側の接触角を前進接触角、後側を後退接触角と呼び、これらの差が接触角ヒステリシスとして定義される。液滴が表面にピン止めされて滑らない場合、重力などの外力は液滴の変形に費やされるため、Fig. 1上図のように、前進接触角は高く、後退接触角は低くなりやすい。このため、液滴の表面への付着力(F)は、

* 現所属：情報電子化学業務室

この接触角ヒステリシスを用いて下記式のように表される⁹⁾。すなわち、滑落性の高い表面構造の設計において、Fig. 1下図のように、接触角ヒステリシスが小さくなるように構造制御することが重要である。

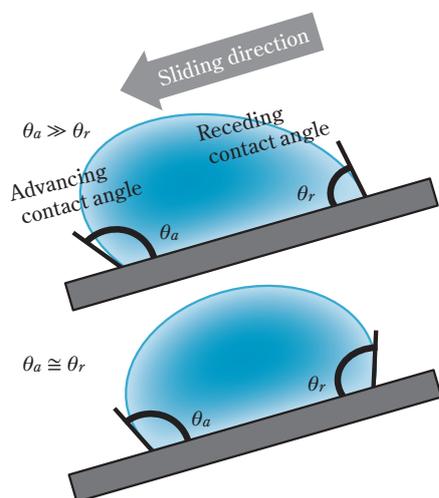


Fig. 1 Schematics of water droplets sliding on inclined surfaces. Contact angles facing front and rear represent advancing (θ_a) and receding contact angle (θ_r), respectively. Top and bottom indicate large and small contact angle hysteresis, respectively.

$$F = w\gamma_L (\cos\theta_r - \cos\theta_a)$$

ただし、 w は液滴の幅、 γ_L は液体の表面張力、 θ_r 、 θ_a はそれぞれ、滑落角での後退接触角、前進接触角である。我々はこの原理を元に撥液成分の分子構造と運動性を設計し、さらに、この撥液成分に合わせてナノスパーサーの構造および比率を適切に設計することで撥液成分の運動性を制御し、上述の接触角ヒステリシスを最小とする組成を構築した。このようにして得られたコーティング膜は、平滑で透明、かつ優れた滑落性を有する。

SFSグレード

上述のコンセプトを元に、我々は二つのグレードを開発している。一つ目は、水性の汚れのみならず、油性の汚れをも除去しやすいようにフッ素系材料を含有させたSFSグレードである。このような撥水／撥油性のコート剤は、汚れ全般への防汚性、および、易除去性を付与することができるため、さまざまな材料への表面コート剤として用いることができる。例えば、塗装・接着・印刷工場における設備への防汚コーティング、金型や印刷機などの離型コーティング、ガラスやフィルム表面への耐指紋コーティングなど、幅広い展開が考えられる。

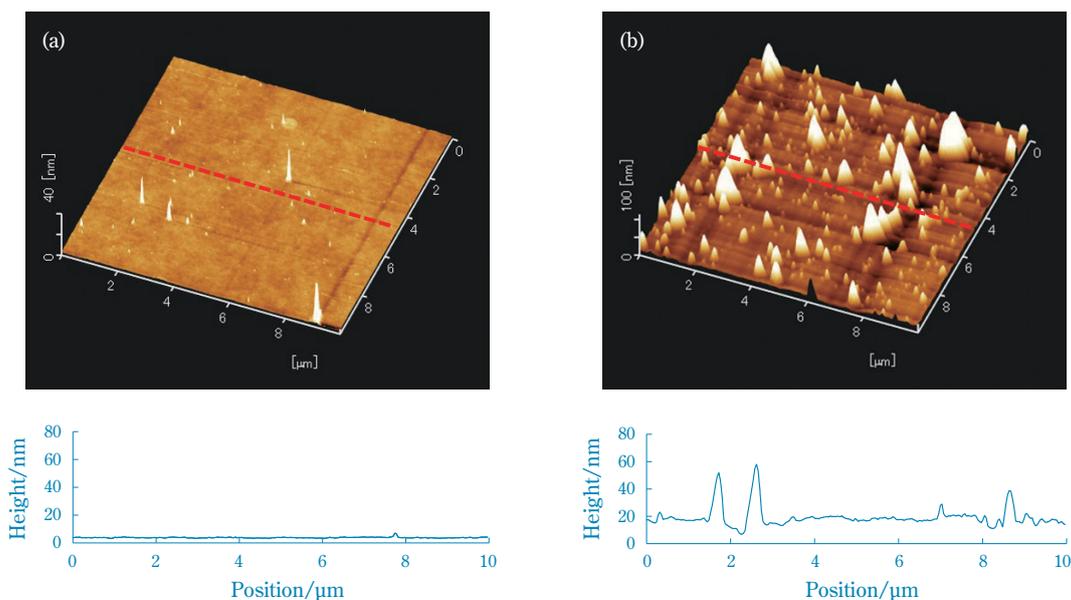


Fig. 2 SPM topographic images (top) and line profiles (bottom) of spray-coated SFS surface (a) and general vapor-deposited fluoropolymer surface (b). The line profile is taken on red-broken line in each image. Calculated root-mean-squared roughness (R_{RMS}) is (a) 0.6 nm and (b) 8.8 nm, respectively.

また、同時に施工の容易性を追求し、ウェットプロセスで簡単に塗布でき、かつ、さまざまな素材表面に適用できる材料を目指した。種々の検討により、スプレーコート、ディップコート、クロスによる塗布などの簡便な手法でも、ナノ～マイクロスケールにおいても平滑表面が得られるコーティング剤に仕上がった。

Table 1 Properties of SFS and SCS

Properties		SFS	SCS
Water	CA	116.1°	107.9°
	SA	17.7°	11.0°
	CA hysteresis	8.8°	3.0°
Hexadecane	CA	68.2°	35.7°
	SA	7.0°	8.3°
	CA hysteresis	2.7°	4.5°
Rubbing Durability		◎	○
High temp. durability		150 °C	150 °C

CA: Contact Angle, SA: Sliding Angle

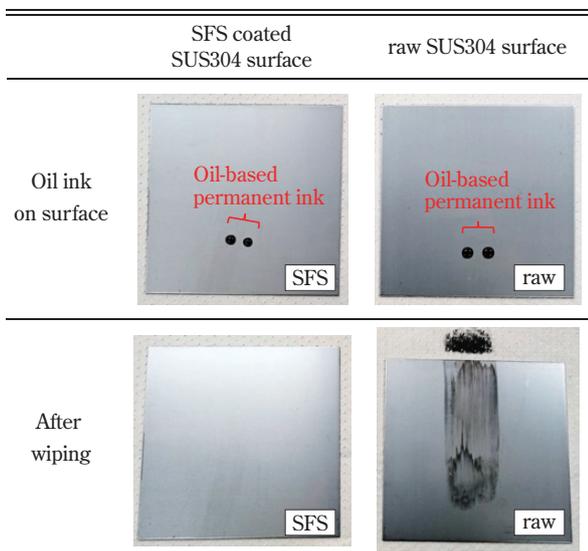


Fig. 3 Results of wiping tests using oil-based permanent ink on SFS-coated surface (left) and raw SUS304 surface (right). Top images indicate that the oil-based ink is placed on the surface, and bottom images represent the surface after wiping the ink by a piece of cloth. SFS-coated surface clearly shows better appearance after ink removal.

Fig. 2に示すのは、スプレーコートで製膜したSFSコーティング表面 (a) と、蒸着法で製膜した一般的な耐指紋コーティング表面 (b) のAFM像である。我々の開発品は、一般的な蒸着プロセスの膜に比べて、より平滑な表面を形成していることが分かる。このような表面の形成により、SFSでは高い水の滑落性能が達成できていると考えられる (Table 1)。また、表面に凹凸が存在すると、耐摩耗試験時に剥離のきっかけを与えることが分かっているが、SFSではこの平滑表面の効果により、スチールウール耐性30,000回以上という、一般的な耐指紋コーティング剤と比べて非常に高い耐摩耗性を実現している (Table 1)。

さらにSFSは同時に高い撥油性も有することから、金属などへの防汚コーティング剤としての応用も考えられる。Fig. 3は、ステンレス (SUS304) に付着させた油性インクの拭き取り性について、SFSをコートした基板と未処理基板とを比較したものである。未処理品では数回拭き取っても、油性インクの付着を除去することはできなかったが、SFS処理基板は一度の拭き取りで油性インクが除去できた。油性インクだけでなく、粘・接着剤や塗料などについても同様の効果を確認している。

SCSグレード

SCSグレードは、水の滑落性に特化した非フッ素系のコーティング剤であり、塗布表面が少し傾いていれば、液滴が自発的に滑落し、コート表面から除去される特性を有する。また、多少の風によっても液滴が動くため、コート表面には水滴がほとんど滞留せず、常に清浄な表面を維持することができる。このSCSグレードは、例えば、視認性が要求されるようなガラス表面に用いることができる。

このコーティング表面の静的な水接触角は、約107°と蓮の葉構造などに代表されるような超撥水表面 (150°を超える) と比較するとかなり低い (Table 1)。しかし、前述したように滑落角は11°と極めて低く、その際の接触角ヒステリシスは3.0°程度であった (Table 1)。また、20°に傾けた基板上的水滴の移動速度 (滑落速度) は90 mm/secと非常に滑落性の高い表面が得られた。一般的なガラス用撥水剤が、滑落角24°、接触角ヒステリシス8°、滑落速度22 mm/sec程度であることを考えると、SCSの滑落特性が非常に高いことが分かる。Fig. 4には、ヒステリシスが3.0°程度

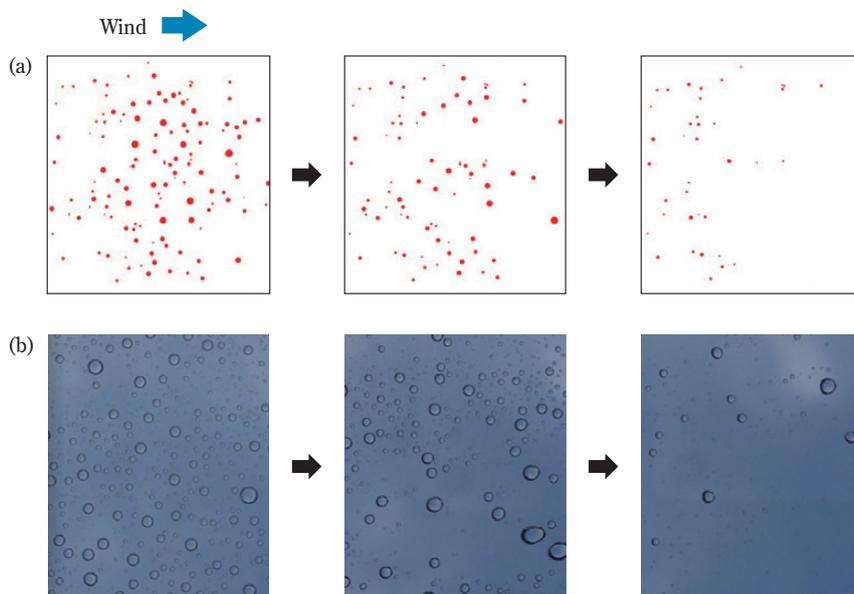


Fig. 4 Time evolutions of water droplet sliding behavior, estimated by a simulation (a) and observed by an experiment using SCS-coated glass surface (b). The surface of substrate is inclined by 25° (left side is lower), and wind (around 20 m/sec) is blowing from left to right, which carries water droplets away towards right side. CA hysteresis is around 3° .

のSCS表面において、風が吹いた際の水滴の挙動をシミュレーションおよび実測した結果を示しているが、いずれにおいても風などの外力により、水滴が容易に除去されることが確認できる。

また、SCSグレードも、スプレーコート、ディップコート、クロスによる塗布などの簡便な施工法にて、さまざまな素材の表面に塗布できるようなコーティング剤となっている。SCSは、車のガラス、窓ガラス、台所のシンク、風呂場の鏡、繊維、建材などへの撥水剤としての利用が考えられる。

今後の展開

上述のように水も油も簡単に除去可能なSFSグレードに加え、水の滑落性に特化したSCSグレードを開発してきた。一方で、世の中の要求事項として根強いのは、これらの撥水剤の屋外での長期使用である。現状のSFSグレードやSCSグレードは数か月レベルの短期間であれば屋外で使用しても十分な性能を発揮するものであるが、残念ながら年単位での耐久性は備えていない。劣化の原因としては、主には紫外線による分子結合の分解および雨などに混ざって飛来してくる化学物

質によるダメージが挙げられ、これに風雨や拭き取りなどによる物理的なダメージが合わさった結果として性能劣化が引き起こされる。当社では、SFSやSCSの撥液成分の骨格を、紫外線やケミカル耐性の高い骨格に設計することで、屋外での長期使用にも耐えられるコーティング剤を製品化できる可能性があると考えている。

引用文献

- 1) 矢嶋 龍彦 ほか, “撥水・撥油の技術と市場”, シーエムシー出版 (2018).
- 2) B. Bhushan, *Langmuir*, **28**, 1698 (2012).
- 3) X. Feng and L. Jiang, *Adv. Mater.*, **18**, 3063 (2006).
- 4) W. Barthlott and C. Neinhuis, *Planta*, **202**, 1 (1997).
- 5) T. S. Wong *et al.*, *Nature*, **477**, 443 (2011).
- 6) J. D. Smith *et al.*, *Soft Matter*, **9**, 1772 (2013).
- 7) C. Urata *et al.*, *RSC Adv.*, **2**, 9805 (2012).
- 8) C. Urata *et al.*, *Langmuir*, **28**, 17681 (2012).
- 9) L. Gao and T. J. McCarthy, *Langmuir*, **24**, 9183 (2008).